

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—99437

⑤ Int. Cl.³
G 03 C 7/38

識別記号

庁内整理番号
7265—2H

④ 公開 昭和59年(1984)6月8日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 18 頁)

⑭ ハロゲン化銀カラー写真感光材料

① 特 願 昭57—189538

② 出 願 昭57(1982)10月28日

⑦ 発 明 者 古館信生

南足柄市中沼210番地富士写真

フィルム株式会社内

⑧ 発 明 者 吉田喜展

南足柄市中沼210番地富士写真

フィルム株式会社内

⑨ 出 願 人 富士写真フィルム株式会社

南足柄市中沼210番地

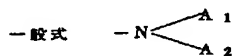
明細書の浄書(内容に変更なし)

明 細 書

1 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

2 特許請求の範囲

／H—ピラゾロ〔3・2—C〕—S—トリアゾール型カプラーで、現像主薬の酸化生成物とカップリングする位置に下配一般式がカップリング離脱基として置換している二当量マゼンタカプラーを含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料



但しA₁とA₂は同じでも異なつてもよく、それぞれ水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、スルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基を要わし、A₁とA₂が共に水素原子であることはない。またA₁とA₂が互いに結合し、窒素原子と共に5員もしくは6員環を形成してもよい。この5員もしくは6員環はさらにベンゼン環・複素環と結合していてもよい。

い。

3 発明の詳細な説明

本発明は新規な／H—ピラゾロ〔3・2—C〕—S—トリアゾール誘導体を含有するハロゲン化銀写真感光材料に関する。さらには、／H—ピラゾロ〔3・2—C〕—S—トリアゾール型カプラーで、カップリング活性位に新規なカップリング離脱基を有する二当量マゼンタカプラーを含有するハロゲン化銀写真感光材料に関する。

ハロゲン化銀カラー写真材料を発色現像することにより、酸化された芳香族ノ級アミン系カラー現像主薬とカプラーが反応してインドフェノール、インドアニリン、インダミン、アゾメチン、フアノキサジン、フェナジン及びそれに類する色素ができ、色画像が形成されることは良く知られている。これらのうちマゼンタ色画像を形成するためには、ナーピラゾロン、シアノアセトフェノン、インダゾロン、ピラゾロベンズイミダゾール、ピラゾロトリアゾール系カプラーが使われる。

従来、マゼンタ色画像形成カプラーとして広く

実用に供され、研究が進められていたものはほとんど γ -ピラゾロン類であつた。 γ -ピラゾロン系カプラーから形成される色染は熱光に対する堅牢性が優れているが、 430nm 付近に黄色成分を有する不要吸収が存在していて、色にぐりの原因となつている事が知られていた。この黄色成分を減少させるマゼンタ色画像形成カプラー骨核として古くから英国特許1,047,612号に記載されるピラゾロベンズイミダゾール骨核、米国特許3,770,447号に記載されるインダゾロン骨核、また米国特許3,725,067号に記載されるピラゾロトリアゾール骨核が提案されている。

この中で米国特許3,725,067号、英国特許1,552,418号、英国特許1,334,515号、英国特許1,398,977号に記載された γ -H-ピラゾロ〔3・2-C〕-8-トリアゾール型カプラーから形成されるアゾメチン色染は酢酸エチル等の溶媒中で 430nm 付近の不要吸収が少なく、長波長側のシャープカット性も優れたもので

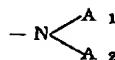
ある。しかしながら上記特許の明細書に記載されたカプラーは、実際の写真フィルム中に導入する際に同業者間では周知の技術となつているオイルプロテクト方式に用いる高沸点有機溶剤（例えばトリクレシルホスフェート、ジブチルフタレート等）に対する溶解性が著しく低かつたり、その上、かつ通常の発色現像処理浴に通しても発色スピードが遅く、高い最大発色濃度を示さない欠点を有していた。

本発明の発明者は、密々検討を加えた結果、これらの欠点を改良する一通のカプラー群に到達した。したがつて本発明の目的は発色速度および最大発色濃度が共に優れ、高沸点有機溶媒に対する溶解性が改良された写真用の新規な二当量マゼンタカプラーを含有するハロゲン化銀カラー感光材料を提供することを目的とする。前記の目的は γ -H-ピラゾロ〔3・2-C〕-8-トリアゾール型カプラーで、現像主薬の酸化生成物とカップリングする位置に下記一般式Ⅰがカップリング離脱基として置換している二当量マゼンタカプラーを

含有することによつて達成することができた。

(γ -H-ピラゾロ〔3・2-C〕-8-トリアゾール骨核については前記米国特許3,725,067号で公知なものである)

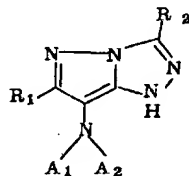
一般式Ⅰ



但し、 A_1 と A_2 は同じでも異なつてもよく、それぞれ水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、スルホニル基、カルボニル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基を要わし、 A_1 と A_2 が共に水素原子であることはない。また A_1 と A_2 が互いに結合し、環素原子と共に形式される5員もしくは6員環を形成してもよい。この5員もしくは6員環はさらにベンゼン環・複素環と融合してもよい。

本発明のカプラーのうち好ましいものは一般式Ⅱであらわされるものである。

一般式Ⅱ



式中、 A_1 、 A_2 は同じでも異なつてもよく、それぞれ、水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数1〜22のアルキル基で、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、及びハロゲン原子、水酸基、シアノ基、アリール基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、イミド基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルチオ基、アリフレンチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルオキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、アシル

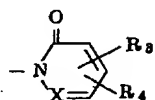
基、アルキルアミノ基またはアリールアミノ基で置換されたアルキル基等)、アリール基(好ましくは、炭素数6〜12のアリール基で例えば、フェニル基、ナフチル基及び上記アルキル基の所で述べた置換基が置換されてもよいアリール基等)、ヘテロ環基(例えば2-ピリジル基、2-キノリル基、2-ベンゾチアゾリル基、2-フリル基、2-ピリミジニル基、等)、アシル基(例えばアセチル基、ブタノイル基、ヘキサノイル基、トリフルオロアセチル基、ヘptaフルオロブタノイル基、ベンゾイル基、ナフトエイル基、ペンタフルオロベンゾイル基、ペンタクロロフェニル基、2-フランカルボニル基、2-キノリンカルボニル基、等)、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル基、ヘキサンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基、ナフタレンスルホニル基、および前記アルキル基の所で述べた置換基で置換されてもよいアルカンスルホニル基、アリールスルホニル基等)、カルバモイル基(例えばN-メチルカルバモイル基、N-ドデシルカルバモイル基、N、N-ジエ

チルカルバモイル基、N-フェニルカルバモイル基、及び、前記アルキル基のところで述べた置換基で置換されてもよいN-アルキルカルバモイル基、N、N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N、N-ジアリールカルバモイル基、等)、スルファモイル基(例えば、N-メチルスルファモイル基、N-ローオクタルスルファモイル基、N-フェニルスルファモイル基、N、N-ジエチルスルファモイル基、及び前記アルキル基のところで述べた置換基で置換されていてもよいN-アルキルスルファモイル基、N、N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N、N-ジアリールスルファモイル基、等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基、2-エチルヘキシルオキシカルボニル基、及び前記アルキル基のところで述べた置換基で置換されてもよいアルコキシカルボニル基、等)を表わし、A₁とA₂が共に水素原子であることはない。

またA₁とA₂が互いに結合し、窒素原子と共に形成される員もしくは6員環については、例えば窒素原子を含み6πまたは10π電子系を構成する芳香族ヘテロ環基(例えば、1-ピロリル基、1-イミダゾリル基、1-ピラゾリル基、1-(1,2,4-トリアゾリル基)、1-(1,2,3,4-四アゾリル基)、1-(1,2,3,4-テトラゾリル基)、1-(1,2,3,5-テトラゾリル基)、1-インドリル基、2-イソインドリル基、1-ベンゾイミダゾリル基、1-ベンゾトリアゾリル基、及び上記芳香族ヘテロ環基に、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、アリール基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、イミド基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、アシ

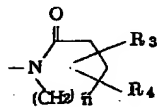
ル基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基で置換されていてもよい芳香族ヘテロ環基、等)、窒素原子を含み芳香環を形成しない飽和または不飽和ヘテロ環基(例えば、1-ピロリジニル基、1-ピペリジニル基、N-モルホリニル基、N-(1,2,3,4-テトラヒドロキノリル基、1-ピロリニル基、1-イミダゾリニル基、1-ピラゾリジニル基、2-イソインドリニル基、1-インドリニル基、及び上記飽和または不飽和ヘテロ環基に、前記芳香族ヘテロ環基のところで述べた置換基が置換していてもよいヘテロ環基、等)、環状イミド基(例えば、N-コハク酸イミド基、N-フタルイミド基、1-N-ヒダントイニル基、3-N-2,4-ジオキサソオキサゾリジニル基、4-N-ウラゾリル基等、及び上記イミド基に、前記芳香族ヘテロ環基のところで述べた置換基が置換してもよいイミド基等)、2-N-1,1-ジオキサソ-3-(2H)-オキサゾ-1,2-ベンズイソチアゾリル基(サツカリン)、前記芳香族ヘテロ環基のところで述べた置換基を有してもよ

い 2-N- / , / -ジオキソ-3-(2H)-オ
キソ- / , 2-ベンズイソチアゾリル基、



であらわされる基 (Xは-CH

=, または-N=を表わし、R₃、R₄は水素原子または前記芳香族ヘテロ環基のところで述べた置換基を有してもよい。またR₃、R₄で縮合環を形成してもよい例えば好ましい基として2(1H)-ピリドン基、フタラジオン基、等)および



であらわされる基 (n=1, ま

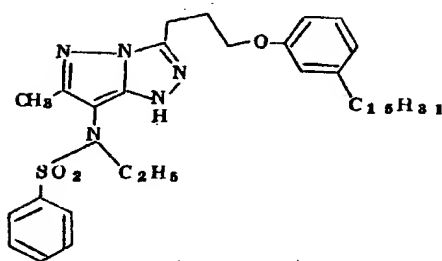
たは2で、R₃、R₄は水素原子または前記芳香族ヘテロ環基のところで述べた置換基を有してもよい。またR₃、R₄で縮合環を形成してもよい。例えば好ましい基として、2-オキソ-ノ-ピロリジニル基、2-オキソ-ノ-ピペリジニル基、等)が挙げられる。

エノキシ)ブチルアミド基、等)、アルキルアミノ基(例えば、メチルアミノ基、ジエチルアミノ基、n-ドデシルアミノ基、等)、アニリノ基(例えば、フェニルアミノ基、2-クロロ-5-テトラデカンアミドフェニルアミノ基、4-[α-(3-1-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)テトラデカンアミド]アニリノ基、等)アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、テトラデシルオキシカルボニル基、等)、アルキルチオ基(例えば、ヘキシルチオ基、ドデシルチオ基、等)を表わし、R₁とR₂が同時に水素原子であることはない。

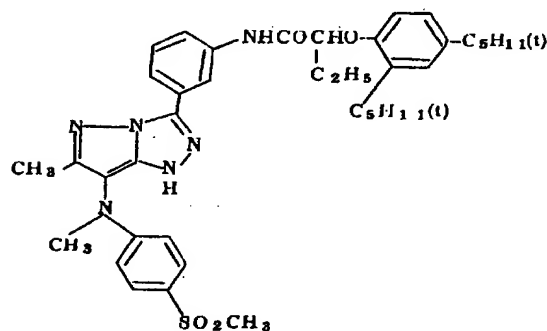
以下に本発明にかかる代表的なマゼンタカプラーの具体例を示すが、これらによつて限定されるものではない。

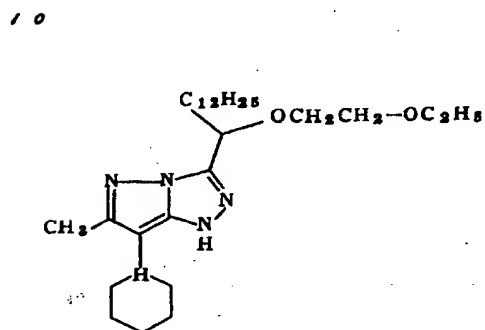
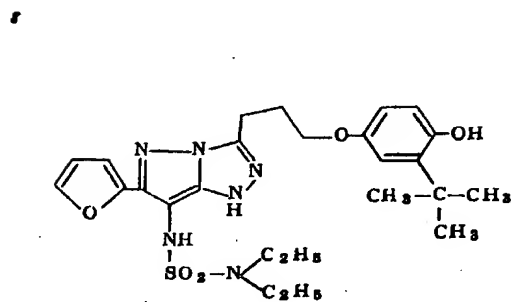
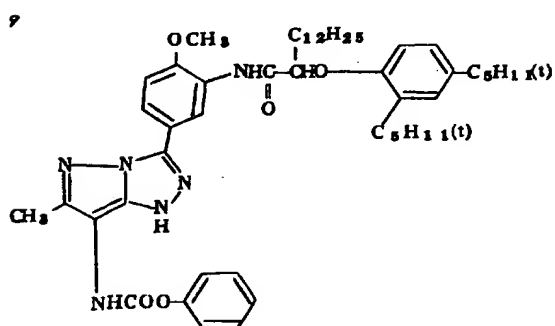
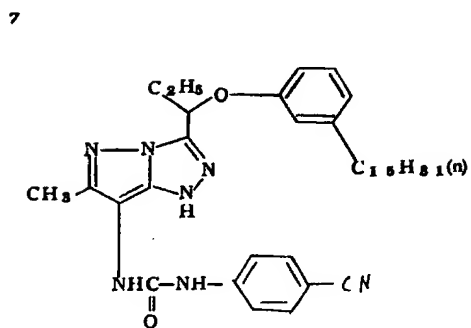
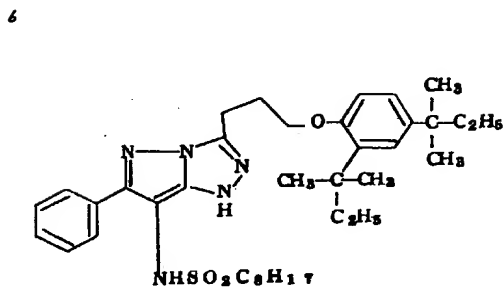
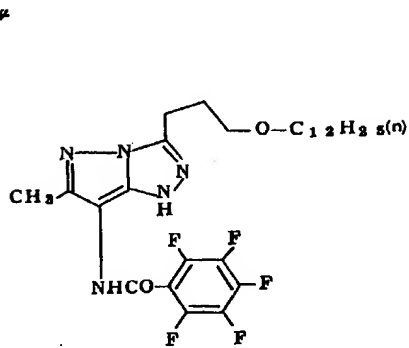
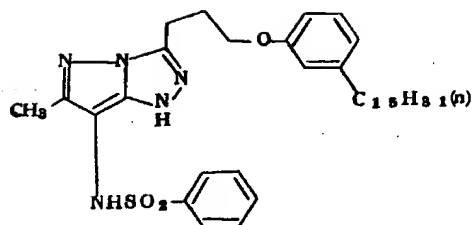
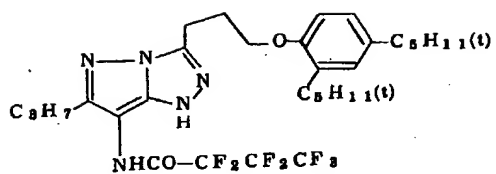
R₁とR₂は同じでも異なつていてもよく、それぞれ水素原子、アルキル基(例えばメチル基、プロピル基、1-ブチル基、ヘキサデシル基、2-(2,4,6-トリクロロフェニル)エチル基、3-(3-ペンタデシルフェノキシ)プロピル基、3-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)プロピル基、2-[α-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)テトラデカンアミドエチル]基、等)、アリール基(例えば、フェニル基、α-またはβ-ナフチル基、4-メチルフェニル基、2,4,6-トリクロロフェニル基、4-[α-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブチルアミド]フェニル基、4-[α-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)テトラデカンアミド]-2,4-ジクロロフェニル基、等)、ヘテロ環基(例えば、ピリジル基、チエニル基、キノリル基、等)、アシルアミノ基(例えば、アセチルアミノ基、ベンズアミド基、3-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブチルアミド基、3-(3-ペンタデシルフ

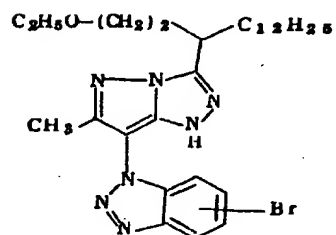
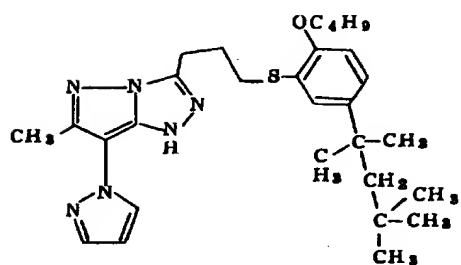
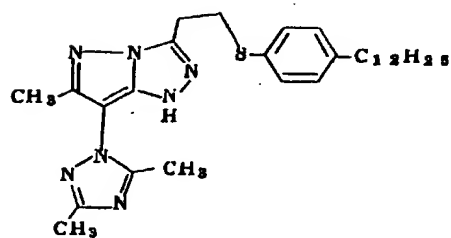
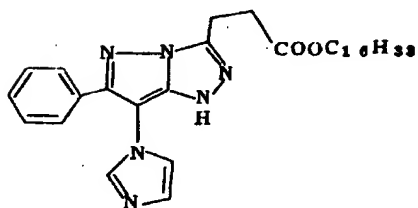
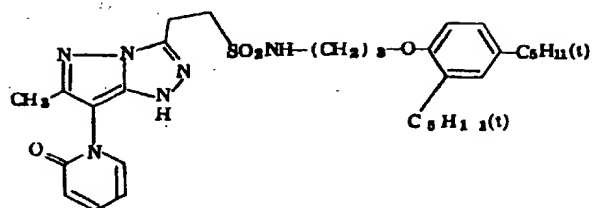
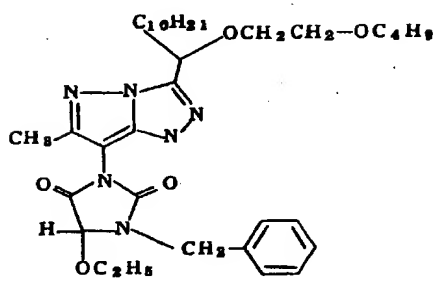
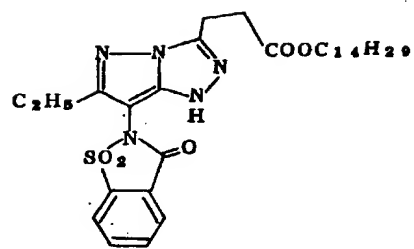
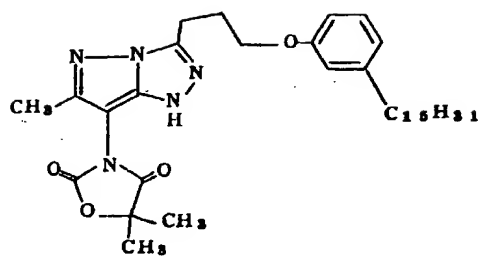
Cp /

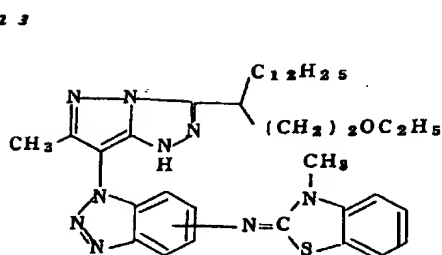
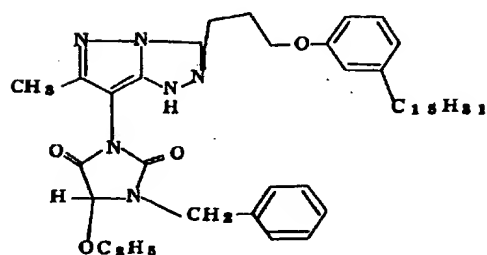
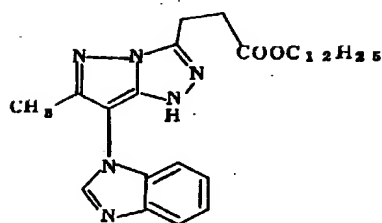
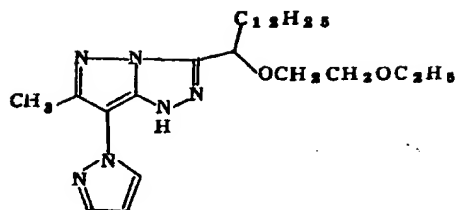
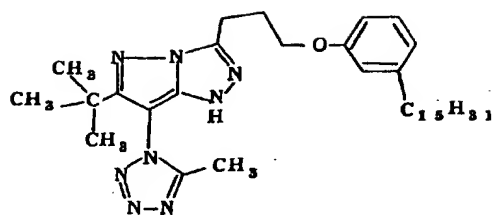


2



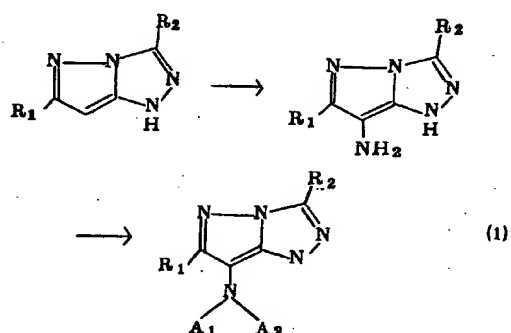






2324/8号、米国特許3705, 896号明細書記載の方法で合成することができる。

(1) カップリング活性位にアミノ基を導入して、そのアミノ基を修飾する方法：



一般式Ⅱであらわされるカプラーのうち特に好ましいものは離脱基-N $\begin{matrix} A_1 \\ A_2 \end{matrix}$ のA₁A₂が環を作り、5員・6員環もしくはこの環とベンゼン環とで縮合した複素環となつている場合で、本発明の目的の点で特に性能がよい。本発明のカプラーの添加量は銀/モルあたり2×10⁻³～5×10⁻¹モル好ましくは1×10⁻²～5×10⁻¹モルである。

次にこれらのカプラーの一般的合成法について記す。

1H-ピラゾロ〔3,2-C〕-S-トリアゾール骨核およびパラスト基の連続は、英国特許ノ

カップリング活性位へのアミノ基の導入は米国特許34/939/号に示されている方法、すなわち適当なニトロ化剤、例えば亜硝酸ナトリウム、イソアミル亜硝酸(iso amyl nitrite)等で、カップリング活性位をニトロ化し、それを適当な方法で還元(例えば、パラジウムカーボン

等を触媒とした水素ガスによる水素添加法、塩化第一スズ等を使用した化学還元法)して容易に得ることが出来る。

このアミノ基を修飾して得る事の出来る本発明の範囲の二当量カプラーとしての離脱基は、上記式(1)で A_1 または A_2 がアシル基、スルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基であり、 A_1-hal または A_2-hal

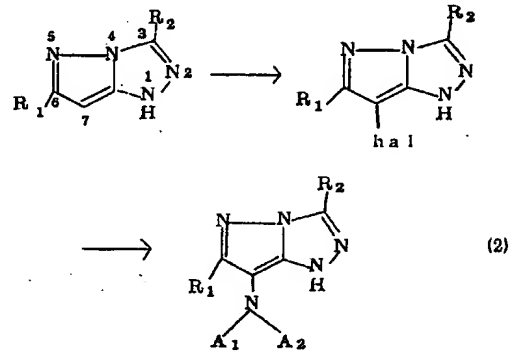
(R_1 、 R_2 については前記記載の意味と同一の意味を授け、 hal は塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子を授けず。)

と、前記アミノ体を、 0°C から 100°C の温度範囲で、 A_1-hal に対し、不活性な溶媒(例えば、酢酸、塩化メチレン、クロロホルム、ベンゼン、ピリジン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、等)で反応させることができる。また反応に際しては、適当な脱ハロゲン化水素剤(例えば、トリエチルアミン、ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、

酢酸ナトリウム等)を使用することが好ましい。

この方法で合成できたカプラーは、Cp-3、4、5、6、7、8、9である。

(2) カップリング活性位にハロゲン原子を導入して、そのハロゲン原子を A_1 、 A_2 のN-基で置換する方法：



/H-ピラゾロ[3,2-c]-S-トリアゾール骨格のカップリング活性位、7位に hal (hal は例えば塩素原子、臭素原子)を導入する方法は

米国特許第3725067号に記載の方法、すなわち適当なハロゲン化剤、例えば塩化スルフル、塩素ガス、臭素、N-クロロコハク酸イミド、N-ブromoコハク酸イミド等によつて行なうことができる。

このハロゲン原子を置換して得ることの出来る本発明の範囲の二当量カプラーとしての離脱基は上記式(2)で、 A_1 または A_2 がアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、および A_1 と A_2 が互いに結合し、窒素原子と共に5員もしくは6員環を形成しうる窒素ヘテロ環基であり、 A_1 、 A_2 と前記ハロゲン置換体とを、 $0^\circ\sim 100^\circ\text{C}$ の温度範囲でアルコール系溶媒(例えばエタノール、イソプロピルアルコール、等)、非プロトン性極性溶媒(例えば、ジメチルホルムアミド、スルホラン、ヘキサメチルホスホトリアミド、等)ハロゲン化炭化水素溶媒(例えば、塩化メチレン、クロロホルム、等)に溶解し適当な塩基(例えば、トリエチルアミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、

無水炭酸カリウム、等)存在下で反応させることができる。(特公昭56-45135参照)

この方法で合成できたカプラーは、Cp-1、2、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23である。

また、 6π または 10π 電子系芳香族窒素ヘテロ環を導入する場合に、特公昭57-36577号に記載の方法、すなわち前記ハロゲン置換体と本発明に記載されている 6π または 10π 電子系芳香族窒素ヘテロ環化合物をハロゲン置換体に対し、2倍モル以上添加し、無溶媒で $50^\circ\sim 150^\circ\text{C}$ に加熱または非プロトン性極性溶媒(例えば、ジメチルホルムアミド、スルホラン、ヘキサメチルホスホトリアミド、等)中で $30^\circ\text{C}\sim 150^\circ\text{C}$ に加熱し、反応させることができる。

この方法で合成できたカプラーはCp-15、16、17、18、19、20であつた。

本発明において本発明のカプラーの他に用いることのできるカプラー類としては以下の如き色素形成カプラー、即ち、染色処理において芳香

族ノ級アミン現像薬（例えば、フェニレンジアミン誘導体や、アミノフェノール誘導体など）との酸化カップリングによつて発色しうる化合物を、例えばマゼンタカプラーとして、 γ -ピラゾロンカプラー、ピラゾロベンツイミダゾールカプラー、シアノアセチルクマロンカプラー、開鎖アシルアセトニトリルカプラー等があり、イエローカプラーとして、アシルアセトアミドカプラー（例えばベンゾイルアセトアニリド類、ピバロイルアセトアニリド類）、等があり、シアンカプラーとして、ナフトールカプラー、及びフェノールカプラー等がある。これらのカプラーは分子中にバラスト基とよばれる疎水基を有する非拡散性のもの、またはポリマー化されたものが望ましい。カプラーは、銀イオンに対し4当量性あるいは2当量性のどちらでもよい。又、色補正の効果をもつカラードカプラー、あるいは現像薬となつて現像抑制剤を放出するカプラー（いわゆるDIRカプラー）であつてもよい。

又、DIRカプラー以外にも、カップリング反

応の生成物が無色であつて、現像抑制剤を放出する無呈色DIRカップリング化合物を含んでもよい。

上記カプラー等は、感光材料に求められる特性を満足するために同一層に二種類以上を併用することもできるし、同一の化合物を異なつた2層以上に添加することも、もちろん差支えない。

カプラーをハロゲン化銀乳剤層に導入するには公知の方法、例えば米国特許2, 322, 027号に記載の方法などが用いられる。例えばフタル酸アルキルエステル（ジブチルフタレート、ジオクチルフタレートなど）、リン酸エステル（ジフェニルフオスフェート、トリフェニルフオスフェート、トリクレシルフオスフェート、ジオクチルブチルフオスフェート）、クエン酸エステル（例えばアセチルクエン酸トリブチル）、安息香酸エステル（例えば安息香酸オクチル）、アルキルアミド（例えばジエチラウリルアミド）、脂肪酸エステル類（例えばジブトキシエチルサクシネート、ジエチルアゼレート）、トリメチン酸エ

ステル類（例えばトリメチン酸トリブチル）など、又は沸点約30℃ないし150℃の有機溶媒、例えば酢酸エチル、酢酸ブチルの如き低級アルキルアセテート、プロピオン酸エチル、2級ブチルアルコール、メチルイソブチルケトン、 β -エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート等に溶解したのち、親水性コロイドに分散される。上記の高沸点有機溶媒と低沸点有機溶媒とは混合して用いてもよい。

又、特公昭51-39853号、特開昭51-59943号に記載されている重合物による分散法も使用することができる。

カプラーがカルボン酸、スルホン酸の如き酸基を有する場合には、アルカリ性水溶液として親水性コロイド中に導入される。

使用する写真用カラー発色剤は、中間スケール画像をあたえるように選ぶと都合がよい。シアン発色剤から形成されるシアン染料の最大吸収帯は約600から720nmの間であり、マゼンタ発色剤から形成されるマゼンタ染料の最大吸収帯は

約500から580nmの間であり、黄色発色剤から形成される黄色染料の最大吸収帯は約400から480nmの間であることが好ましい。

本発明を実施するに際して、下記の公知の退色防止剤を併用することもでき、また本発明に用いる色像安定剤は単独または2種以上併用することもできる。公知の退色防止剤としては、たとえば、米国特許2, 360, 290号、同2, 418, 613号、同2, 675, 314号、同2, 701, 197号、同2, 704, 713号、同2, 728, 659号、同2, 732, 300号、同2, 735, 765号、同2, 710, 801号、同2, 816, 028号、英国特許1, 363, 921号等に記載されたハイドロキノン誘導体、米国特許3, 457, 079号、同3, 069, 262号等に記載された没食子酸誘導体、米国特許2, 735, 765号、同3, 698, 909号、特公昭49-20977号、同52-6623号に記載されたp-アルコキシフェノール類、米国特許3, 432, 300号、同3, 573,

0.50号、同3, 574, 627号、同3, 764, 337号、特開昭52-35633号、同52-147434号、同52-152225号に記載されたp-オキシフェノール誘導体、米国特許3, 700, 455号に記載のビスフェノール類等がある。

本発明を用いて作られる感光材料は、色カブリ防止剤として、ハイドロキノン誘導体、アミノフェノール誘導体、没食子酸誘導体、アスコルビン酸誘導体などを含有してもよく、その具体例は、米国特許2, 360, 290号、同2, 336, 327号、同2, 403, 721号、同2, 418, 613号、同2, 675, 314号、同2, 701, 197号、同2, 704, 713号、同2, 728, 659号、同2, 732, 300号、同2, 735, 765号、特開昭50-92988号、同50-92989号、同50-93928号、同50-110337号、同52-146235号、特公昭50-23813号等に記載されている。

本発明の写真感光材料の写真乳剤層には感度上昇、コントラスト上昇、または現像促進の目的で、たとえばポリアルキレンオキシドまたはそのエーテル、エステル、アミンなどの誘導体、チオエーテル化合物、チオモルフオリン類、四級アンモニウム塩化合物、ウレタン誘導体、尿素誘導体、イミダゾール誘導体、3-ピラゾリドン類等を含んでもよい。たとえば米国特許2, 400, 532号、同2, 423, 549号、同2, 716, 062号、同3, 617, 280号、同3, 772, 021号、同3, 808, 003号、英国特許1, 488, 991号等に記載されたものを用いることができる。

本発明を用いて作られる感光材料には、親水性コロイド層に紫外線吸収剤を含んでもよい。例えば、アリール基で置換されたベンゾトリアゾール化合物（例えば米国特許3, 533, 794号に記載のもの）、4-チアゾリドン化合物（例えば米国特許3, 314, 794号、同3, 353, 681号に記載のもの）、ベンゾフェノン化合物

本発明を用いて作られた感光材料には、親水性コロイド層にフィルター染料として、あるいはイラジエーション防止その他種々の目的で水溶性染料を含有していてもよい。このような染料には、オキソノール染料、ヘミオキソノール染料、ステリル染料、メロシアン染料、シアニン染料及びアゾ染料が含まれる。なかでもオキソノール染料；ヘミオキソノール染料及びメロシアン染料が有用である。用い得る染料の具体例は、英国特許584, 609号、同1, 177, 429号、特開昭48-85130号、同49-99620号、同49-114420号、同52-108, 115号、米国特許2, 274, 782号、同2, 533, 472号、同2, 956, 879号、同3, 148, 187号、同3, 177, 078号、同3, 247, 127号、同3, 540, 887号、同3, 575, 704号、同3, 633, 905号、同3, 718, 472号、同4, 071, 312号、同4, 070, 352号に記載されたものである。

（例えば特開昭46-2784号に記載のもの）、ケイヒ酸エステル化合物（例えば米国特許3, 705, 805号、同3, 707, 375号に記載のもの）、フタジエン化合物（例えば米国特許4, 045, 229号に記載のもの）、あるいは、ベンゾオキシドール化合物（例えば米国特許3, 700, 455号に記載のもの）を用いることができる。さらに、米国特許3, 499, 762号、特開昭54-48535号に記載のものも用いることができる。紫外線吸収性のカブラー（例えばα-ナフトール系のシアニン色素形成カブラー）や、紫外線吸収性のポリマーなどを用いてもよい。これらの紫外線吸収剤は特定の層に媒染されていてもよい。

本発明に用いられる写真乳剤は、メチン色素類その他によつて分光増感されてもよい。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアン色素、複合シアニン色素、複合メロシアン色素、ホロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、ステリル色素およびヘミオキソノール色素が含まれる。

る。特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアン色素、および複合メロシアン色素に属する色素である。これらの色素類には、塩基性異節環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれをも適用できる。すなわち、ピロリン核、オキサゾリン核、チアゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ビリジン核など；これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核；及びこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、即ち、インドレニン核、ベンズインドレニン核、インドール核、ベンズオキサドール核、ナフトオキサゾール核、ベンズチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンズセレナゾール核、ベンズイミダゾール核、キノリン核などが適用できる。これらの核は炭素原子上に置換されていてもよい。

メロシアン色素または複合メロシアン色素にはケトメチレン構造を有する核として、ピラゾリン-5-オン核、チオヒダントイン核、2-チオオキサゾリジン-2,4-ジオン核、チアゾリ

ジン-2,4-ジオン核、ローダニン核、チオバルビツール酸核などの5~6員異節環核を適用することができる。

有用な増感色素としては例えば、ドイツ特許929,080号、米国特許2,231,658号、同2,493,748号、同2,503,776号、同2,519,001号、同2,912,329号、同3,656,959号、同3,672,897号、同3,694,217号、同4,025,349号、同4,046,572号、英国特許1,242,588号、特公昭44-14030号、同52-24844号に記載されたものを挙げることが出来る。

これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は米国特許2,688,545号、同2,977,229号、同3,397,060号、同3,522,052号、同3,527,641号、同3,617,293号、同3,628,9

64号、同3,666,480号、同3,672,898号、同3,679,428号、同3,703,377号、同3,769,301号、同3,814,609号、同3,837,862号、同4,026,707号、英国特許1,344,281号、同1,507,803号、特公昭43-4936号、同53-12,375号、特開昭52-110,618号、同52-109,925号に記載されている。

増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であつて、強色増感を示す物質を乳剤中に入れてもよい。例えば、含窒素異節環基で置換されたアミノステル化合物（たとえば米国特許2,933,390号、同3,635,721号に記載のもの）、芳香族有機酸ホルムアルデヒド縮合物（たとえば米国特許3,743,510号に記載のもの）、カドミウム塩、アザインデン化合物などを含んでもよい。米国特許3,615,613号、同3,615,641号、同3,617,2

95号、同3,635,721号に記載の組合せは特に有用である。

本発明の感光材料の写真処理には、公知の方法のいずれをも用いることができるし処理液には公知のものを用いることができる。又、処理温度は通常、18°Cから50°Cの間に選ばれるが、18°Cより低い温度または50°Cをこえる温度としてもよい。目的に応じ、銀画像を形成する現像処理（黑白写真処理）、或いは、色素像を形成すべき現像処理から成るカラー写真処理のいずれをも適用することが出来る。

カラー現像液は、一般に、発色現像主薬を含むアルカリ性水溶液から成る。発色現像主薬は公知の一般芳香族アミン現像剤、例えばフェニレンジアミン類（例えば4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチ

ル-N-β-メタンスルホアミドエチルアニリン、
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-β-
メトキシエチルアニリンなど)を用いることがで
きる。

この他L. F. A. Mason著Photo-
graphic Processing Chemistry
(Focal Press 刊、1966年)のP 226
~229、米国特許2,193,015号、同2,
592,364号、特開昭48-64933号な
どに記載のものを用いてもよい。

カラー現像液はその他、アルカリ金属の亜硫酸
塩、炭酸塩、ホウ酸塩、及びリン酸塩の如きpH
緩衝剤、臭化物、沃化物、及び有機カブリ防止剤
の如き現像抑制剤ないし、カブリ防止剤などを含
むことができる。又必要に応じて、硬水軟化剤、
ヒドロキシルアミンの如き保恒剤、ベンジルアル
コール、ジエチレングリコールの如き有機溶剤、
ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、
アミン類の如き現像促進剤、色素形成カプラー、
競争カプラー、ナトリウムボロンハイドライドの

如きかぶらせ剤、ノーフエニル-3-ピラゾリド
ンの如き補助現像薬、粘性付与剤、米国特許4,
083,723号に記載のポリカルボン酸系キレ
ート剤、西独公開(OIS)2,622,950
号に記載の酸化防止剤などを含んでもよい。

発色現像後の写真乳剤層は通常漂白処理される。
漂白処理は、定着処理と同時にも行われてもよいし、
個別に行われてもよい。漂白剤としては、例えば
鉄(III)、コバルト(III)、クロム(VI)、銅
(II)などの多価金属の化合物、過酸類、キノ
ン類、ニトロソ化合物等が用いられる。例えば、フ
エリシアン化合物、重クロム酸塩、鉄(III)または
コバルト(III)の有機錯塩、例えばエチレンジア
ミン四酢酸、ニトリロトリ酢酸、1,3-ジアミ
ノ-2-プロパノール四酢酸などのアミノポリカ
ルボン酸類あるいはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸
などの有機酸の錯塩；過硫酸塩、過マンガン酸塩；
ニトロソフェノールなどを用いることができる。
これらのうちフエリシアン化カリ、エチレンジア
ミン四酢酸鉄(III)ナトリウム及びエチレンジア

ミン四酢酸鉄(III)アンモニウムは特に有用であ
る。エチレンジアミン四酢酸鉄(III)錯塩は独立
の漂白液においても、一浴漂白定着液においても
有用である。

漂白または漂白定着液には、米国特許3,04
2,520号、銅3,241,966号、特公昭
45-8506号、特公昭45-8836号など
に記載の漂白促進剤、特開昭53-65732号
に記載のチオール化合物の他、種々の添加剤を加
えることもできる。

実施例1

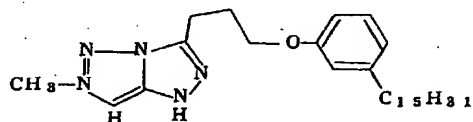
フィルムA；

本発明のカプラー22の10gに、トリオクチ
ルホスフェート10cc、酢酸エチル20ccを加え
て溶解し、この溶液をドデシルベンゼンスルホン
酸ナトリウムを含む10gセラチン100cc9に
加え、ホモジナイザー乳化機を用いて攪拌乳化し
た。得られた乳化物を三酢酸セルロース支持体上
に塗布、乾燥して試料フィルムを得た。この試料
フィルムは透明性良好であり、表面も滑らかであ

つた。

フィルムB；

下記に示す比較カプラーAを上記と同様の操作
で試料フィルムを作製した所透明性悪く、表面が
ザラザラしていた。カプラーAが析出しており明
らかに本発明の化合物の方が溶解性、乳化物安定
性に優れていることを示す。



カプラーA(比較用)

実施例2

実施例1のフィルムAと同様にして本発明のカ
プラー3, 8, 9, 16, 17, 18の溶解性、
乳化物安定性を調べた。

これらの試料は透明性良好で表面も滑らかであ
つた。

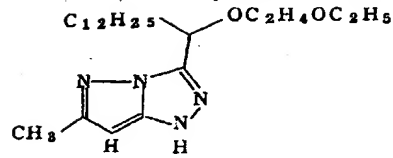
また乳化物を10日間冷蔵庫に放置した後にも

れを用いてフィルムを作つたが、これらも透明性良好で表面も滑らかであつた。

実施例3

フィルムC;

下記に示す比較カプラーB8.2gにトリオクチルホスフェート/0.00トリクレジルホスフェート50、酢酸エチル/0.00を加えて溶解し、この溶液をジ-sec-ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウムを含む/0.00ゼラチン水溶液/0.00gに加え、ホモジナイザー乳化機を用いて攪拌乳化し、乳化物を得たこの乳化物を緑感性塩化銀乳剤(Br45モル%, Cl55モル%)300g(銀/3.5g含有)と混合し、塗布用助剤;ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、硬膜剤;2-ヒドロキシ-4,6-ジクロロ-8-トリアジンを加え三酢酸セルロース支持体上に塗布した。さらにこの層の上に保護層としてゼラチン塗布液を塗布し(ゼラチン/9/m²)乾燥した。



カプラーB (比較用)

フィルムD;

本発明のカプラー2/を9.3g、緑感性乳剤200gを用いた以外は上記フィルムCと同じフィルム。

C、Dフィルム試料を感光計で1.0000ルクス/秒で露光し、次の処理液で処理した。

現像液

ベンジルアルコール	15ml
Na ₂ SO ₃	5g
KBr	0.4g
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2g
4-アミノ-3-メチル-N-エ	

チル-N-(β-(メタンサル
ホンアミド)エチル)-p-
フェニレンジアミン

6g
Na₂CO₃ (水塩) 30g
水を加えて/ℓにする (pH10.1)

漂白定着液

チオ硫酸アンモニウム(70wt%) 150ml
Na₂SO₃ 15g
Na[Fe(EDTA)] 40g
EDTA 4g
水を加えて/ℓにする (pH6.9)

処理工程

	温度	時間
現像液	33°C	3分
漂白定着液	33°C	1分30秒
水洗	28~35°C	3分
乾燥		

処理した後の色素現像濃度をマクベス濃度計ステータスAAフィルターにて測定した。

最大濃度	モル比 A9/CD	塗布量 A9/m ²	カプラー	フィルム
2.51	6	700mg/423mm ²	B (比較用)	C
2.95	4	466/481	2/ (本発明)	D

表1

本発明のカプラーを用いたDフィルムは塗布銀量少ないにもかかわらず発色濃度が高いことが判つた。

実施例 4

実施例3のフィルムDにおいて、乳剤として緑感性沃臭化銀乳剤（I...6モル多、Br...94モル多）200g（銀9g含有）を用い、カプラーとして表2に記載したものをを用いる以外は実施例3と同様して試料E～Nを作り、同様の処理をして最大濃度を測定した。銀とカプラーのモル比（A_g/C_g）はいずれも4になるように調整した。

表 2

フィルム	カプラー	最大濃度
E	2	2.20
F	3	2.45
G	7	2.40
H	9	2.25
I	12	2.60
J	14	2.65
K	16	2.65
L	17	2.65
M	19	2.60
N	21	2.65

本発明のカプラーは、高い発色性を示すことが表2より明らかである。

また実施例1, 2より良好な溶解性をもっていることも明らかである。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

手続補正書(補)

昭和58年2月28日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和57年特願第189538号
2. 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料
3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
 名 称 (520) 富士写真フイルム株式会社
 代表者 大 西 實

連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 富士写真フイルム株式会社 東京本社
 電話 (406) 2537



4. 補正命令の日付 昭和58年2月2日
5. 補正の対象 明細書
6. 補正の内容 明細書の浄書（内容に変更なし）を提出いたします。

手続補正書

昭和58年12月18日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和57年特願第189538号
2. 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料
3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
名 称 (520)富士写真フイルム株式会社
代表者 大 西 寛

送附先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号

富士写真フイルム株式会社 東京本社
電話 (406) 2537

方式
審査



特開昭59-99437 (15)

4. 補正の対象 明細書の「特許請求の範囲」
の欄および「発明の詳細な説
明」の欄

5. 補正の内容

明細書の「特許請求の範囲」の項の記載を別紙
一 / の通り補正する。

明細書の「発明の詳細な説明」の項の記載を下
記の通り補正する。

1) 第2頁3行目の

「〔3・2-C〕-S-」を

「〔3・2-C〕-S-」

と補正する。

2) 第2頁6行目の

「〔3・2-C〕-S-」を

「〔3・2-C〕-S-」

と補正する。

3) 第2頁13行目の

「フア」を

「フェ」

と補正する。

4) 第3頁3行目の

「熱光」を

「熱、光」

と補正する。

5) 第3頁7行目の

「〔3・2-C〕-S-」を

「〔3・2-C〕-S-」

と補正する。

6) 第4頁11行目の

「一通の」を

「一通の」

と補正する。

7) 第4頁17行目の

「〔3・2-C〕」を

「〔3・2-C〕」

と補正する。

8) 第5頁2行目の

「〔3・2-C〕」を

「〔3・2-C〕」

と補正する。

9) 第5頁13行目の

「共に形式され」を

「共に形成され」

と補正する。

10) 第6頁11行目から12行目の

「アリフレンチオ基」を

「アリールチオ基」

と補正する。

11) 第6頁14行目の

「アルキルオキシカルボニル」を

「アルキルオキシカルボニル」

と補正する。

12) 第7頁9行目の

「ヘテサノイル」を

「ヘキサノイル」

と補正する。

13) 第7頁10行目の

「ヘフタフルオロ」を

「ヘフタフルオロ」

と補正する。

14) 第7頁/1行目の

「ナフトエル」を

「ナフトイル」

と補正する。

15) 第8頁/9行目の

「、等）」の後に

「、アリアルオキシカルボニル基（例えば、
フエノキシカルボニル基、等）」

を挿入する。

16) 第9頁/3行目の

「カルボキシ基」を

「カルボキシル基」

と補正する。

17) 第9頁/7行目の

「アルキルスルホニル」を

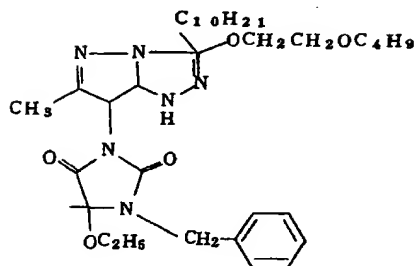
「アルカンスルホニル」

と補正する。

18) 第10頁8行目の

「イソインドニル」を

「イソインドリニル」



23) 第25頁/4行目の

「の連続は」を

「の連結は」

と補正する。

24) 第27頁20行目の

「オフタン」を

「オクタン」

と補正する。

25) 第30頁/4行目の

「サメチル、ホスホ」

「サメチルホスホ」

19) 第12頁9行目の

「エチルコ基、」を

「コエチル基、」

と補正する。

20) 第13頁5行目の

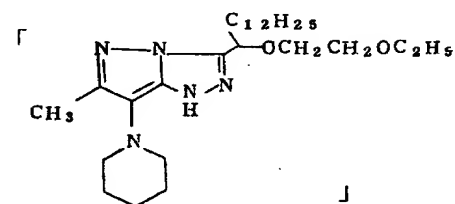
「4-〔α〕を

「4-〔α-〕

と補正する。

21) 第18頁の化合物/0を下記のように補正

する。



22) 第19頁の化合物/2を下記のように補正

する。

と補正する。

26) 第30頁/5行目の

「〜150℃」を

「〜150℃K」

と補正する。

27) 第30頁下から9行目と下から5行目の間

に別紙-2を挿入する。

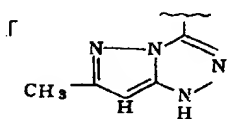
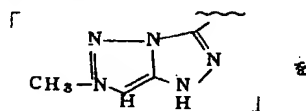
28) 第45頁/6行目の

「100αgK」を

「100gK」

と補正する。

29) 第46頁8行目の



と補正する。

3p) 第5/頁/行目の

「(Ag/cp)」を

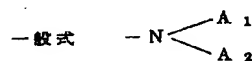
「(Ag/Cp)」

と補正する。

別紙-1

特許請求の範囲

/H-ピラゾロ〔3, 2-C〕-S-トリアゾ
ール型カプラーで、現像主薬の酸化生成物とカッ
プリングする位置に下記一般式がカップリング離
脱基として置換している二当量マゼンタカプラー
を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光
光材料



但しA₁とA₂は同じでも異なつてもよく、それ
ぞれ水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ
環基、アシル基、スルホニル基、カルバモイル基、
スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、ア
リールオキシカルボニル基を表わし、A₁とA₂
が共に水素原子であることはない。またA₁とA₂
が互いに結合し、窒素原子と共に5員もしくは6
員環を形成してもよい。この5員もしくは6員環
はさらにベンゼン環・複素環と縮合していてもよ
い。

別紙-2

合成例1

3-(3-〔2, 4-ジ-tert-アミルフェノ
キシ〕プロピル)-7-ヘプタフルオロブチルア
ミド-6-プロピル-/H-ピラゾロ〔3, 2-
C〕-S-トリアゾールの合成(例示カプラー3)

8.49gの3-(3-(2, 4-ジ-tert-
アミルフェノキシ)プロピル)-6-プロピル
-/H-ピラゾロ〔3, 2-C〕-S-トリアゾ
ールを80mlの水酢酸中に加え、室温で攪拌した。
これに亜硝酸イソアミル2.34gの水酢酸溶液
(20ml)を15分間で滴下し、さらに1時間攪
拌を続けた。この反応混合物を水1.5ℓにゆつ
くり注ぎ込み、1時間攪拌した。析出した沈澱を
ろ取し、水800mlで沈澱を洗浄した。塩化カル
シウムをいれた真空デシケーター中で乾燥し、
8.98g(99%)の3-(3-(2, 4-ジ
-tert-アミルフェノキシ)プロピル)-7-
ニトロソ-6-プロピル-/H-ピラゾロ〔3,
2-C〕-S-トリアゾールを得た。

これを、160mlのエタノールに溶解し、窒素
気流下に加熱攪拌して還流状態にした。これに塩
化第一スズ19.0gの濃塩酸溶液(40ml)を
15分間で滴下した。滴下終了後、水で冷却した
のち水800mlにゆつくり注ぎ、酢酸エチルで抽
出した。有機層を無水硫酸マグネシウム上で乾燥
したのち濃縮乾固し、7-アミノ-3-(3-
2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ)プロピ
ル]-6-プロピル-/H-ピラゾロ〔3, 2-
C〕-S-トリアゾールを得た。これをピリジン
100mlに加え、窒素気流下に水で冷却しながら
攪拌した。これに、無水ヘプタフルオロ酪酸8.
20gを滴下し、さらに30分間攪拌した。この
反応混合物を水1ℓに注ぎ、酢酸エチルで抽出し
た。有機層を無水硫酸マグネシウム上で乾燥した
のち濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー
(シリカゲル300g、溶出液 クロロホルム
：メタノール=100：1)で分取し、溶出液を
濃縮乾固して10.6g(83%)の白色粉末の
目的物(カプラー3)を得た。

元素分析

理論値

H(6.34%) C(56.69%) N(11.02%)

実験値

H(6.45%) C(56.52%) N(10.98%)

合成例2

3-{1-(2-エトキシエトキシ)トリデシル}-6-メチル-7-(1-ピラゾリル)-1H-ピラゾロ[3,2-c]-S-トリアゾールの合成(例示カプラー21)

7.85gの3-{1-(2-エトキシエトキシ)トリデシル}-6-メチル-1H-ピラゾロ[3,2-c]-S-トリアゾールを80mlのジクロロメタンに加え、室温で撹拌した。これに、N-ブロモコハク酸イミド3.56gを加え、20分間撹拌した。このジクロロメタン溶液を水で洗浄し(100ml×3)、無水硫酸マグネシウム上で乾燥した。このジクロロメタン溶液を濃縮して、完全に除媒した。これに、ピラゾール13.6gを加え、窒素雰囲気下に120°Cの油浴上

で1時間、さらに140°Cの油浴上で3時間撹拌した。冷却後、反応混合物を酢酸エチル200mlに溶かし、水洗した(150ml×3)。有機層を無水硫酸マグネシウム上で乾燥したのち、濃縮した。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(シリカゲル250g、溶出液ベンゼン:酢酸エチル=10:1)で分取し、溶出液を濃縮乾固して1.83g(20%)の白色粉末のカプラー21を得た。

元素分析

理論値

H(9.23%) C(65.47%) N(18.32%)

実験値

H(9.09%) C(65.35%) N(18.29%)